

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTO-15/DEC 2004

REC'D 11 JUL 2003
WIPO PCT

18.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 7月30日

出願番号
Application Number:

特願2002-221156

[ST.10/C]:

[JP2002-221156]

出願人
Applicant(s):

宇部興産株式会社

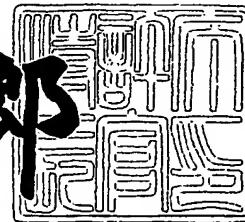
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3006742

【書類名】 特許願

【整理番号】 TT100271

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産
株式会社 宇部研究所内

【氏名】 木内 政行

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産
株式会社 宇部研究所内

【氏名】 平野 徹治

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産
株式会社 宇部研究所内

【氏名】 久野 信治

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】

高分子電解質膜およびその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜の孔内に溶融塩を含有し、かつ、重量比1/99~99/1の範囲の高分子と溶融塩の混合物からなる層が、高分子微多孔質膜の両面に複層されていることを特徴とする高分子電解質膜。

【請求項2】

該高分子が、陽イオン交換基含有高分子であることを特徴とする請求項1に記載の高分子電解質膜。

【請求項3】

該高分子微多孔質膜の平均孔径が、0.01~50μmであることを特徴とする請求項1~2に記載の高分子電解質膜。

【請求項4】

該高分子微多孔質膜が、ガラス転移温度が100°C以上の耐熱性高分子からなることを特徴とする請求項1~3に記載の高分子電解質膜。

【請求項5】

該高分子微多孔質膜がポリイミド微多孔質膜であることを特徴とする請求項1~4に記載の高分子電解質膜。

【請求項6】

該ポリイミド微多孔質膜を構成するポリイミドのジアミン成分のうち、1モル%以上が3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルであることを特徴とする請求項1~5に記載の高分子電解質膜。

【請求項7】

該高分子微多孔質膜の空孔率が10~90体積%であることを特徴とする請求項1~6に記載の高分子電解質膜。

【請求項8】

該溶融塩が、カチオン成分としてアンモニウムイオンを有することを特徴とす

る請求項1～7に記載の高分子電解質膜。

【請求項9】

該陽イオン交換基が、スルホン酸基、カルボン酸基あるいはホスホン酸基であり、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g～7ミリ当量/gであることを特徴とする請求項1～8に記載の高分子電解質膜。

【請求項10】

高分子電解質膜における該高分子と該溶融塩の含有率が1～99重量%であることを特徴とする請求項1～9に記載の高分子電解質膜。

【請求項11】

高分子微多孔質膜を溶融塩に浸漬して高分子微多孔質膜に溶融塩を含浸させた後、その両面に高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に溶解した高分子と溶融塩の溶液を塗布し、溶媒を乾燥除去することによって、高分子微多孔質膜に高分子と溶融塩を保持させることを特徴とする請求項1～10に記載の高分子電解質膜の製造法。

【請求項12】

減圧脱気及び／または加圧しながら、高分子微多孔質膜に溶融塩を含浸させた後、その両面に高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に溶解した高分子と溶融塩の溶液を塗布し、溶媒を乾燥除去することによって、高分子微多孔質膜に高分子と溶融塩を保持させることを特徴とする請求項1～11に記載の高分子電解質膜の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子電解質膜に関するものであり、詳しくは、燃料電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することができる高分子電解質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

イミダゾリウム塩、ピリジニウム塩などのアンモニウム塩のあるものは、10

0°C以下、特に室温付近で液体の溶融塩となり、水あるいは有機溶媒を用いなくとも、200°C以下の比較的低温で高いイオン伝導性を示すことが知られている。これらは、不揮発性という特徴的な性質から、電池などの電解質としての応用が検討されている。しかし、液状であることから取扱いに問題があり、このような溶融塩の取扱いを容易するために高分子化合物で固体化させた高分子電解質が、これまでに幾つか提案されている。

【0003】

例えば、特開平8-245828号公報では、有機カルボン酸の脂肪族4級アンモニウム塩とポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、脂肪族ポリエーテルなどの高分子との組成物が開示されている。また、特開平7-118480号公報では、アルキル4級アンモニウム塩構造を有するビニルモノマーの重合体と室温溶融塩との組み合わせが開示されている。また、特開平10-83821号公報、特開2000-3620号公報、及び特開2000-11753号公報では、イミダゾリウム化合物と酸あるいは酸モノマーから合成される脂肪族溶融塩型ポリマーが開示されている。また、A. Nodaら, *Electrochim Acta*, Vol.45, 1265 (2000)、特開平11-86632号公報にはビニル系ポリマーと溶融塩との組成物、特開平10-265673号公報には非フッ素系の高分子化合物でイオン性液体を固体化させた高分子化合物複合体が開示されている。しかし、これらの組成物では、主鎖が炭化水素系脂肪族基を主とするポリマーを用いているため、耐酸化劣化性など耐久性に問題があった。

【0004】

例えば、特開平11-306858号公報には、フッ化ビニリデン系高分子とイミダゾリウム塩の組成物が開示されている。また、J. *Electrochem. Soc.*, Vol.147, 34 (2000)、*Electrochimica Acta*, Vol.46, 1703 (2001)、特開平11-86632号公報などには、酸基を有するパーフルオロ系ポリマーと溶融塩との組成物が示されている。しかし、フッ素系のポリマーを用いた場合、耐久性は良いことが予想されるが、コストおよびフッ素系ポリマー製造時の環境負荷が大きい問題がある。したがって、安価で耐久性の良い炭化水素系ポリマーを用いたものが求められていた。

【0005】

本発明者らは、これまでに陽イオン交換基を含有するポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトンまたはポリスチレン系高分子化合物と溶融塩とが組み合わされた高分子電解質組成物について、特願2001-364298号、特願2002-60407号、特願2002-116550号において示した。しかし、液状である溶融塩を含有させると、高温時に膜などの成型体が可塑化されて強度が低下する恐れがあり、高温時の強度をさらに向上させることが求められていた。

【0006】

一方、高分子多孔質膜と溶融塩の利用として、特開平11-86632号公報には、多孔性高分子固体または高分子薄膜に負電荷を導入したポリアニオン樹脂に、イミダゾリウム塩誘導体を含浸させた溶融塩型高分子電解質が開示されているが、具体的には、多孔性のテフロン膜に液体アンモニアとナトリウムを用いてカルボン酸基を導入したり、ポリメタクリル酸ナトリウムの膜にγ線を照射して多孔化したりするなど、後処理が必要であった。また、フッ素系の高分子はガラス転移温度が室温より低く、高温での機械的強度に問題があり、脂肪族高分子は、耐溶剤性や耐酸化劣化性などの耐久性に劣る場合がある。さらに、多孔性高分子固体の孔径については何らの記載もない。

【0007】

また、特開平11-306858号公報には、フッ素系高分子化合物のマトリクス中にイミダゾリウム塩とリチウム塩とを含有する高分子固体電解質が提案されているが、実質的にゲル状であるため、外部からの圧力などに対して変形しやすく、強度が問題となる場合がある。また、フッ素系高分子はガラス転移温度が室温より低いので、高温使用での力学的強度に問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、安価で耐久性があり、高温でも構造保持性に優れ、水あるいは溶媒がなくても高いイオン伝導性を示す高分子電解質膜およびその製造法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜の孔内に溶融塩を含有し、かつ、重量比1／99～99／1の範囲の高分子と溶融塩の混合物からなる層が両面に複層されていることを特徴とする高分子電解質膜に関する。

【0010】

また、本発明は、該高分子が、陽イオン交換基含有高分子であることを特徴とする上記の高分子電解質膜に関する。

【0011】

また、本発明は、該高分子微多孔質膜の平均孔径が、0.01～50 μm であることを特徴とする上記の高分子電解質膜に関する。

【0012】

また、本発明は、該高分子微多孔質膜が、ガラス転移温度が100℃以上の耐熱性高分子からなることを特徴とする上記の高分子電解質膜に関する。

【0013】

また、本発明は、該高分子微多孔質膜がポリイミド微多孔質膜であることを特徴とする上記の高分子電解質膜に関する。

【0014】

また、本発明は、該ポリイミド微多孔質膜を構成するポリイミドのジアミン成分のうち、1モル%以上が3,3'－ジヒドロキシ－4,4'－ジアミノビフェニルであることを特徴とする上記の高分子電解質膜に関する。

【0015】

また、本発明は、該高分子微多孔質膜の空孔率が10～90体積%であることを特徴とする上記の高分子電解質膜に関する。

【0016】

また、本発明は、該溶融塩が、カチオン成分としてアンモニウムイオンを有することを特徴とする上記の高分子電解質膜に関する。

【0017】

また、本発明は、該陽イオン交換基が、スルホン酸基、カルボン酸基あるいは

ホスホン酸基であり、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g～7ミリ当量/gであることを特徴とする上記の高分子電解質膜に関する。

【0018】

また、本発明は、高分子電解質膜における該高分子と該溶融塩の含有率が1～99重量%であることを特徴とする上記の高分子電解質膜に関する。

【0019】

また、本発明は、高分子微多孔質膜を溶融塩に浸漬して高分子微多孔質膜に溶融塩を含浸させた後、その両面に高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に溶解した高分子と溶融塩の溶液を塗布し、溶媒を乾燥除去することによって、高分子微多孔質膜に高分子と溶融塩を保持させることを特徴とする上記の高分子電解質膜の製造法に関する。

【0020】

また、本発明は、減圧脱気及び／または加圧しながら、高分子微多孔質膜に溶融塩を含浸させた後、その両面に高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に溶解した高分子と溶融塩の溶液を塗布し、溶媒を乾燥除去することによって、高分子微多孔質膜に高分子と溶融塩を保持させることを特徴とする上記の高分子電解質膜の製造法に関する。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる高分子微多孔質膜は、両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜であれば、特に限定されない。含浸させる溶融塩に溶解しないものが好ましい。また、溶媒を用いる場合は、溶媒に溶解しないものが好ましい。両面に貫通する細孔は、直線性であっても、非直線性であってもよい。

【0022】

ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系微多孔質膜、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンやポリエーテルエーテルケトンケトンなどの芳香族高分子微多孔質膜などを用いることができる。

【0023】

高分子微多孔質膜を構成する高分子の融点が高くても、ガラス転移温度が低いと高温使用時に機械的強度が劣る恐れがある。本発明においては、高温使用時の耐熱性、線膨張係数が小さいことによる多孔質構造保持性の観点から、ガラス転移温度を100℃未満に持たない耐熱性高分子からなる高分子微多孔質膜が好ましく用いられる。

【0024】

そのような高分子微多孔質膜としては、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンケトン、ポリベンズイミダゾール、ポリキノキサリン、ポリフェニルキノキサリンなどの芳香族高分子微多孔質膜を好ましく挙げることができる。

【0025】

また、ガラス転移温度が非常に高く、熱分解が先に進行してガラス転移温度を容易には測定できないような芳香族系耐熱性高分子を用いてもよく、古川淳二、「先端高分子材料シリーズ2 高性能芳香族系高分子材料」、丸善株式会社、東京、p52(1990)に記載されているようなポリ(p-フェニレン)、ポリベンゾチアゾール、ポリ(p-フェニレンピロメリットイミド)などを挙げることができる。

【0026】

本発明に用いられる高分子微多孔質膜は、溶媒流延法、押出法、溶融法、延伸法などの公知の方法で製造することができ、市販のものを用いてもよい。

【0027】

例えば、ポリオレフィン系微多孔質膜は、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系フィルムを延伸法で微多孔質化することにより得られ、市販のものを入手して用いることもできる。

【0028】

また、例えば、芳香族ポリエーテルスルホン微多孔質膜は、一般的な溶媒流延

法により製造される。芳香族ポリエーテルスルホンを水と混和する溶媒に所定濃度に溶解し、ガラス板状に流延、これを水中に浸漬してポリマーを析出させ、乾燥することによって芳香族ポリエーテルスルホン微多孔質膜を得ることができる。また、市販のものを入手して用いることもできる。芳香族ポリエーテルスルホンは、公知の方法で合成でき、市販のものを入手して用いることもできる。

【0029】

さらに、本発明においては、耐熱性、寸法安定性、特に高温時の寸法安定性、耐溶剤性、薄膜時の機械的強度が優れることから、ポリイミドからなる高分子微多孔質膜が好ましく用いられる。

【0030】

両面に貫通した細孔を有するポリイミド微多孔質膜は、例えば特開平11-310658号公報、特開2000-306568号公報に開示されている。すなわち、ポリイミド前駆体0.3~60重量%と溶媒99.7~40重量%からなる溶液を調製し、前記溶液をフィルム状に流延した後、溶媒の置換速度を調整するために、ポリオレフィン等の微多孔質膜で表面を覆い、凝固溶媒に接触させることによってポリイミド前駆体を析出、微多孔質化させる。その後、該ポリイミド前駆体微多孔質膜を熱処理或いは化学処理することでイミド化することにより該ポリイミド微多孔質膜を得ることができる。

【0031】

上記のポリイミド前駆体とは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分の好ましくは芳香族化合物に属するモノマーを重合して得られたポリアミック酸或いはその部分的にイミド化したものであり、熱処理或いは化学処理することで閉環してポリイミド樹脂とすることができます。ポリイミド樹脂とは、後述のイミド化率が約50%以上の耐熱性ポリマーである。

【0032】

ポリイミド前駆体の溶媒として用いる有機溶媒は、パラクロロフェノール、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ピリジン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、フェノール、クレゾールなどが挙げられる。

【0033】

テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分は、上記の有機溶媒中に大略等モル溶解、重合して、対数粘度（30℃、濃度；0.5 g / 100 mL NMP）が0.3以上、特に0.5～7であるポリイミド前駆体が製造される。また、重合を約80℃以上の温度で行った場合に、部分的に閉環してイミド化したポリイミド前駆体が製造される。

【0034】

芳香族ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジエトキシ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルなどが挙げられる。また、2,6-ジアミノピリジン、3,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジンなどのジアミノピリジン化合物が挙げられる。ジアミン成分は、2種類以上を混合して用いてもよい。特に1モル%以上が3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルであることが好ましい。3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルを用いることにより、溶融塩を含浸させやすい高分子微多孔質膜を製造できる効果がある。

【0035】

ビフェニルテトラカルボン酸成分としては、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましいが、2,3,3',4'-又は3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、あるいは2,3,3',4'-又は3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸の塩またはそれらのエステル化誘導体であってもよい。ビフェニルテトラカルボン酸成分は、上記の各ビフェニルテトラカルボン酸類の混合物であってもよい。

【0036】

また、上記のビフェニルテトラカルボン酸成分は、前述のビフェニルテトラカルボン酸類のほかに、テトラカルボン酸として、ピロメリット酸、3,3',4

, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸, 2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン, ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン, ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル, ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)チオエーテル, ブタンテトラカルボン酸, あるいはそれらの酸無水物、塩またはエステル化誘導体などのテトラカルボン酸類を、全テトラカルボン酸成分に対して10モル%以下、特に5モル%以下の割合で含有してもよい。

【0037】

本発明に用いられる高分子微多孔質膜の平均孔径は、好ましくは、0.01～50μmであり、さらに好ましくは、0.05～10μmである。平均孔径が小さすぎると溶融塩の含浸が困難となり、大きすぎると高分子微多孔質膜の機械的強度が低下したり、溶融塩を安定に保持できなくなるので好ましくない。

【0038】

本発明に用いられる高分子微多孔質膜の空孔率は、好ましくは、10～90体積%であり、さらに好ましくは、20～80体積%である。空孔率が小さすぎると含浸できる溶融塩の量が少なくなり、イオン伝導度が低下するので好ましくない。一方、大きすぎると高分子微多孔質膜の機械的強度が低下したり、溶融塩を安定に保持できなくなるので好ましくない。

【0039】

また、線膨張係数は、 $0.5 \sim 10 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ が好ましい。ガーレイ値は、 $10 \sim 1000 \text{ sec} / 100 \text{ cc}$ の膜が好適に製造できる。膜厚は、用途によって設定できるが、たとえば、リチウム電池用の場合は、10～50μm、燃料電池用の場合は、10～250μmが好適に製造できる。

【0040】

高分子微多孔質膜の両面に複層される高分子としては、溶融塩とともに複層できるものであれば、特に限定されない。例えば、ビニル系高分子として、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチルなどのポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステル系高分子、ポリ塩化ビニルやポリフッ化ビニリデンなどのハロゲン系高分子、ポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)などのポリスチレン系高分子、ポリアク

リロニトリル、ポリ酢酸ビニルなど、主鎖が脂肪族系の高分子が挙げられる。また、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリイミド、ポリフェニレンオキシドなどの芳香族系高分子を挙げることもできる。

【0041】

さらには、陽イオン交換基含有高分子が好ましい。陽イオン交換基は、スルホン酸基、カルボン酸基またはホスホン酸基が好ましい。

【0042】

そのような高分子としては、例えば、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルベンジルスルホン酸、特表2002-509152号公報、European Polymer Journal, Vol.36, 61 (2001) に記載されているようなスルホン酸基を含有するスチレンー(エチレン-ブチレン)ースチレントリブロック共重合体やスチレンー(エチレン-プロピレン)ブロック共重合体、Macromolecules, Vol.28, 8702 (1995) やEuropean Polymer Journal, Vol.36, 61 (2001) に記載されているようなカルボン酸基を含有するスチレンー(エチレン-ブチレン)ースチレントリブロック共重合体やスチレンー(エチレン-プロピレン)ブロック共重合体、特開2000-11755号公報に記載されているようなホスホン酸基を含有するポリスチレンなどの陽イオン交換基含有ポリスチレン系高分子、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルスルホン酸などの陽イオン交換基含有ビニル系高分子、ナフィオン(商標登録)、アシプレックス(商標登録)、フレミオン(商標登録)などのスルホン酸基またはカルボン酸基を有するパーカルオロ系高分子など、主鎖が脂肪族系の高分子を挙げることができる。

【0043】

また、陽イオン交換基を含有するポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリイミド、ポリフェニレンオキシドなどの芳香族系高分子を挙げることもできる。例えば、特開昭61-43630号公報、J. Membr. Sci., Vol.83, 211 (1993)、J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., Vol.34, 2421 (1996)、J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., Vol.31, 853 (1993)、USP2001/0021764A1 に

記載されているようなスルホン酸基を含有する芳香族ポリエーテルスルホン、 Polymer, Vol.27, 1626 (1986)、 Polymer, Vol.42, 5973 (2001)、 Polymer, Vol.34, 2836 (1993) に記載されているようなカルボン酸基を含有する芳香族ポリエーテルスルホン、特開昭57-25328号公報、特開昭57-25328号公報、特開平6-93114号公報、J. Membr. Sci., Vol.199, 167 (2002)、J. Membr. Sci., Vol.173, 17 (2000)、 Polymer, Vol.28, 1009 (1987)、Solid State Ionics, Vol.106, 219 (1998)、Br. Polym. J., Vol.17, 4 (1985)、 Polym. Int., Vol.50, 812 (2001) に記載されているようなスルホン酸基を含有する芳香族ポリエーテルケトン、Macromolecules, Vol.26, 5295 (1993) に記載されているようなカルボン酸基を含有する芳香族ポリエーテルケトン、高分子学会予稿集, Vol.51, 744-746 (2002) に記載されているようなスルホン酸基を含有するポリイミド、J. Appl. Polym. Sci., Vol.51, 1399 (1994)、J. Appl. Polym. Sci., Vol.29, 4017 (1984)、J. Appl. Polym. Sci., Vol.29, 4029 (1984)、J. Membr. Sci., Vol.146, 263 (1998) に記載されているようなスルホン酸基を含有するポリフェニレンオキシドなどを挙げることができる。

【0044】

これらのポリマーは、共重合体であってもよく、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であっても、グラフト共重合体であってもよい。

【0045】

イオン交換容量は、0.3～7ミリ当量/gであることが好ましく、0.5～7ミリ当量/gであることがより好ましい。イオン交換容量が上記下限より低いと、溶融塩がブリードアウトし、保持できなくなる恐れがあるので好ましくない。

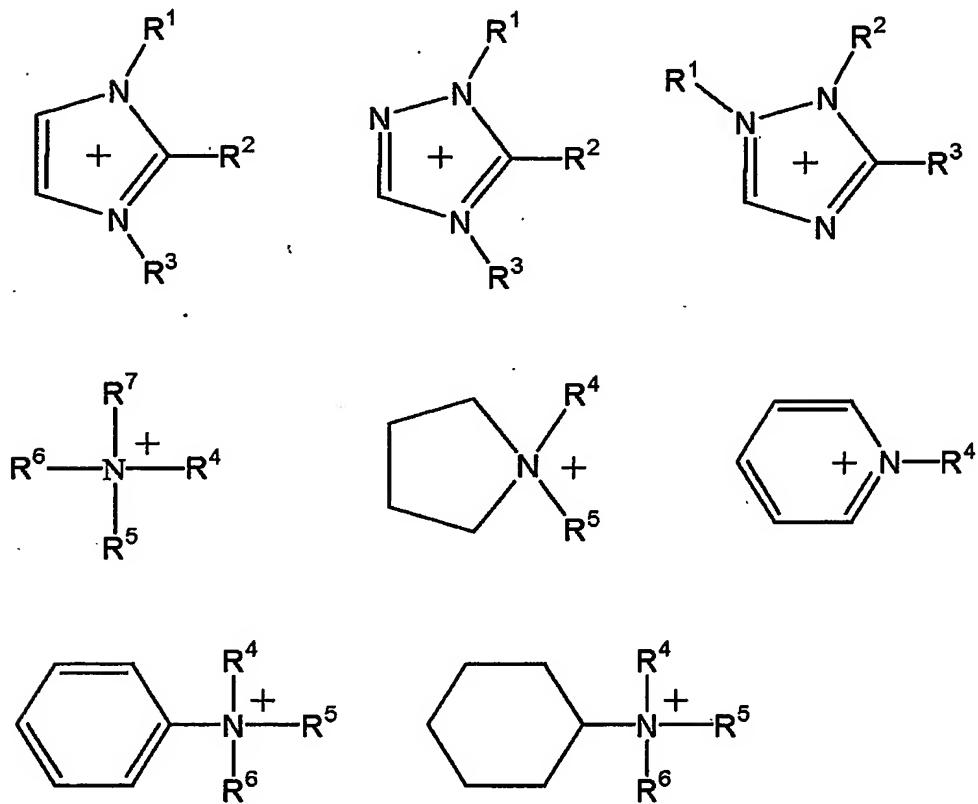
【0046】

本発明で用いられる溶融塩とは、融点が100℃以下、好ましくは80℃以下、さらに好ましくは60℃以下のものであり、すでに公知のものを使用することができ、カチオン成分とアニオン成分から構成される。室温で液状のもの、常温溶融塩、イオン性液体などが好ましく用いられる。

【0047】

溶融塩を構成するカチオン成分は、溶融塩の安定性等の点から、アンモニウムイオンであることが好ましく、次のような構造のカチオンを挙げることができる

【化1】



[ここで、 $R^1 \sim R^7$ は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。また、環構造を有するものは、その環を構成する炭素原子に水素原子以外の置換基が結合していても良い。] など、例えば、環構造を有するものでは、イミダゾール環、トリアゾール環、ピロリジン環、ピリジン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環およびこれらに置換基を有するものが、直鎖または分岐アルキル基を有するものでは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなど炭素数 1 から 10 のアルキル基を有するものが好ましく用いられる。なかでも、イミダゾリウムカチオン、トリアゾリウムカチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、ピ

ロリジニウムカチオン、ピリジニウムカチオンなどが好ましい。

〔0048〕

溶融塩を構成するアニオン成分は、例えば、スルホン酸、スルホン酸化合物、カルボン酸、無機酸などが好ましい。具体的には、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $C_3F_7CO_2^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 HSO_3^- 、ハロゲンイオンなどを挙げることができる。

[0049]

前述のアニオンおよびカチオンから構成される溶融塩の合成法は、すでに公知であり、例えば、大野弘幸、「リチウム二次電池の技術革新と将来展望」、エヌ・ティー・エス、東京、p.79 (2001)、R. Hagiwaraら、*J. Fluorine Chem.*, Vol. 105, 221 (2000)、J. Sunら、*Electrochimica Acta*, Vol. 46, 1703 (2001)、P. Bonhoteら、*Inorg. Chem.*, Vol. 35, 1168 (1996)、D.R. McFarlaneら、*Electrochim. Acta*, Vol. 45, 1271 (2000)、特開2000-3620号公報、特開2000-11753号公報などに記載されている方法を用いて合成される。

具体的には、塩基性窒素含有化合物および／またはそのハロゲンとの塩と酸および／またはその金属塩とを反応させることによって得られる。

[0050]

そのような溶融塩としては、1, 3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 3-ジエチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2-ジエチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、2-エチル-1-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-2-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、

リフルオロメタンスルホネート、1-エチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ビニルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、2-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネートなどのトリフルオロメタンスルホネート類などが好ましい。

【0051】

1, 3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロアセテート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロアセテートなどのトリフルオロアセテート類が好ましい。

【0052】

1, 3-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 3-ジエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2-ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2-ジエチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、2-エチル-1-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-2-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ビニルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、2-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-ブチルピリジニウムテトラフルオロボレートなどのテトラフルオロボレート類などが好ましい。

【0053】

1, 3-ジメチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートなどのヘキサフルオロホスフェート類などが好ましい。

【0054】

1, 3-ジメチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1, 3-ジエチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル

) メチド、1, 2-ジメチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル) メチド、1, 2-ジエチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル) メチド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル) メチド、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル) メチド、2-エチル-1-メチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル) メチド、1-エチル-2-メチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル) メチド、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル) メチド、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル) メチド、1-メチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル) メチド、2-メチルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル) メチドなどのトリス(トリフルオロメチルスルホニル) メチド類などが好ましい。

【0055】

1, 3-ジメチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1-メチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1-エチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1-ビニルイミダゾリウムメタンスルホネートなどのメタンスルホネート類などが好ましい。

【0056】

1, 3-ジメチルイミダゾリウムアセテート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、1-メチルイミダゾリウムアセテート、1-エチルイミダゾリウムアセテートなどのアセテート類などが好ましい。

【0057】

1, 3-ジメチルイミダゾリウムナイトレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムナイトレート、1-メチルイミダゾリウムナイトレート、1-エチルイミダゾリウムナイトレート、1-ビニルイミダゾリウムナイトレートなどのナイトレート類などが好ましい。

【0058】

1, 3-ジメチルイミダゾリウムナイトライト、1-エチル-3-メチルイミ

ダゾリウムナイトライトなどのナイトライト類などが好ましい。

【0059】

1, 3-ジメチルイミダゾリウムサルファイト、1-メチルイミダゾリウムサルファイト、1-エチルイミダゾリウムサルファイト、1-ビニルイミダゾリウムサルファイトなどのサルファイト類などが好ましい。

【0060】

1, 3-ジメチルイミダゾリウムクロライド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1-メチルイミダゾリウムクロライド、1-エチルイミダゾリウムクロライド、1-ビニルイミダゾリウムクロライド、1, 2-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウムクロライド、1-ブチルピリジニウムクロライドなどのクロライド類などが好ましい。

【0061】

1, 3-ジメチルイミダゾリウムプロマイド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムプロマイド、1-メチルイミダゾリウムプロマイド、1-エチルイミダゾリウムプロマイド、1-ビニルイミダゾリウムプロマイド、1-ブチルピリジニウムプロマイドなどのプロマイド類などが好ましい。

【0062】

1, 3-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 3-ジエチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 2-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 2-ジエチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、2-エチル-1-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-エチル-2-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-エチル

イミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、1-ビニルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、2-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドなどのビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド類などが好ましい。

【0063】

中でも、イミダゾリウム塩類が、室温での粘性が低く、好ましい。粘性が高すぎると、高分子微多孔質膜に溶融塩を含浸させにくい。具体的には、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、1-エチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート、1-エチルイミダゾリウムナイトレート、1-エチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドなどが好ましい。

【0064】

両面に複層される層中の高分子と溶融塩の重量比は、1/99~99/1の範囲が好ましく、5/95~95/5の範囲がさらに好ましい。溶融塩の比率が上記下限より小さいと、イオン伝導性が小さくなり、好ましくない。また、上記上限より大きいと、溶融塩が安定に保持できなくなり、好ましくない。

【0065】

本発明の高分子電解質膜における高分子と溶融塩の含有率は、1~99重量%であることが好ましく、5~95重量%であることがより好ましい。

ここで、含有率は、次式で計算される。式中のW₁は高分子微多孔質膜の重量、W₂は高分子と溶融塩を含有させた後の高分子電解質膜の重量を意味する。

$$\text{高分子と溶融塩の含有率 (重量\%)} = (W_2 - W_1) / W_2 \times 100$$

高分子と溶融塩の含有率が上記下限より少ないと、イオン伝導性が小さくなり、好ましくない。また、上記上限より大きいと、高分子微多孔質膜を用いること

による構造保持性の効果が小さくなり、好ましくない。

【0066】

本発明における高分子電解質膜の製造は、

(1) 高分子微多孔質膜を溶融塩に浸漬して高分子微多孔質膜に溶融塩を含浸させた後、その両面に高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に溶解した高分子と溶融塩の溶液を塗布し、溶媒を乾燥除去することによって達成できる。また、必要なならば、

(2) 減圧脱気及び／または加圧しながら、溶融塩を透過させ、高分子微多孔質膜孔内の気体を溶融塩に置換した後、その両面に高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に溶解した高分子と溶融塩の溶液を塗布し、溶媒を乾燥除去することによって達成できる。

さらに、上記(1)、(2)の方法において、溶融塩は、高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒の溶液として含浸させてもよく、その場合、後から加熱乾燥することで溶媒のみ除去すればよい。

【0067】

そのような溶融塩を溶解する溶媒、および、両面に塗布する高分子と溶融塩の溶液を調製する溶媒は、高分子微多孔質膜を実質的に溶解しないものであれば、特に制限はなく、例えば、アミド系、スルホン系、アルコール系、エーテル系、ケトン系溶剤などが挙げられる。具体的には、水、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジフェニルスルホン、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチルエーテル、アセトンなどが好適に用いられる。

【0068】

高分子微多孔質膜に溶融塩を含浸させる温度、および、高分子と溶融塩の溶液を塗布する温度は、溶融塩および溶媒の融点以上の温度から溶媒の沸点以下の温度で、高分子微多孔質膜が溶融あるいは分解するまでの温度、または溶融塩の分

解するまでの温度の範囲であれば特に限定されない。例えば、0～300℃の温度で行なうことができる。

【0069】

本発明においては、高分子微多孔質膜への溶融塩の含浸を容易にするために、界面活性剤を用いてもよい。さらに、必要ならば、リン酸、次亜リン酸、硫酸などの無機酸あるいはそれらの塩、炭素数1～14のパーカロアルキルスルホン酸あるいはそれらの塩、炭素数1～14のパーカロアルキルカルボン酸あるいはそれらの塩、イミダゾール、ピリジン、脂肪族第3級アミンなどの第3アミン化合物、リチウムなどのアルカリ金属塩を保持させることもできる。

【0070】

本発明において、例えば、100℃において、 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のイオン伝導度を有する高分子電解質膜を適宜得ることができる。

【0071】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。尚、実施例および比較例中に示した測定値は以下の方法で測定した。

【0072】

1) $\eta_{sp/c}$

N-メチル-2-ピロリドンを溶媒として、0.5g/dLの濃度でポリマーを溶解し、ウベローデ粘度計を用いて25℃の温度で測定し、次式(1)を用いて計算した。

【数1】

(1)

$$\eta_{sp/c} = \frac{t_s - t_0}{t_0} \cdot \frac{1}{c}$$

ここで、 t_s は溶液の測定時間、 t_0 は溶媒の測定時間、cは溶液濃度を示す

【0073】

2) イオン交換容量

試料を0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液中で16時間、室温で攪拌後、ろ別した。ろ液を、0.01Nの塩酸水溶液で滴定することによって、消費された水酸化ナトリウム量を求め、イオン交換容量を算出した。

【0074】

3) 透過型電子顕微鏡観察

膜を厚み方向に切った薄片を作製し、日本電子（株）JEM-200CXを用いて、90000倍で観察を行った。

【0075】

4) イオン伝導度

60°C、16時間真空乾燥した膜の両面を半径0.65cmのステンレス板で挟み、密閉された容器に入れ、恒温器中、所定の温度下で、日置電機（株）製3532 LCRハイテスタを用いて、複素インピーダンス測定によりイオン伝導度を求めた。

【0076】

5) 融点

パーキンーエルマー社製DSC-7を用いて、ヘリウム気流下、10°C/分の昇温速度で測定した。

【0077】

6) 膜厚

接触式厚み計により測定した。

【0078】

7) 空孔率

所定の大きさに切り取った高分子微多孔質膜の膜厚及び重量を測定し、目付重量から空孔率を次式によって求めた。式中のSは高分子微多孔質膜の面積、dは膜厚、wは測定した重量、Dは高分子微多孔質膜を構成する高分子の密度を意味し、ポリイミドの密度は1.34とした。

$$\text{空孔率} = (1 - w / (S \times d \times D)) \times 100$$

【0079】

8) 平均孔径

ユアサアイオニクス（株）製オートスキャン-60+500 ポロシメータを用いて、水銀圧入法により、細孔直径3.4 nm～400 μmの測定範囲において、3.4 nm～1 μmの範囲の平均値を求めた。

【0080】

9) 線膨張係数

島津製作所製TMA-50を用いて、窒素雰囲気下、20°C/分で50～200°Cまで昇温したときの線膨張係数を求めた。

【0081】

10) Tg

レオメトリック社製RSAIIを用いて、引張りモードにて、周波数5Hz、ひずみ0.1%、3°C/分で-50～500°Cまで昇温したときの動的粘弾性および損失正接の温度分散プロファイルより算出した。

【0082】

(合成例1)

攪拌器、窒素導入管、排気管を備えた四つ口セパラブルフラスコ中に溶媒としてN,N-ジメチルアセトアミド、ジアミン成分として4,4'-ジアミノジフェニルエーテル及び3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルをモル比が6/4になるように仕込み、窒素雰囲気下、40°Cにて攪拌、溶解させた。次いで、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物をジアミン成分に対して等モルまで順次段階に分けて添加し、40°Cで約12hr攪拌反応させることで、固形成分の重量比が9.0重量%の粘稠なポリアミック酸溶液を得た。この溶液を、鏡面研磨したSUS板上に流延し、その後、溶媒の置換速度を調整するために、ポリオレフィン製微多孔質膜（宇部興産社製；UP-3025）で表面を覆い、該積層物をメタノール中に、続けて水中に浸漬することでポリアミック酸微多孔質膜を得た。この膜の周囲をピンテンターで固定した後、大気中にて320°Cで熱処理を行うことで、次の特性を持つポリイミド微多孔質膜を得た。

Tg 290°C

平均孔径 0.12 μm

空孔率 68%

ガーレイ値 66 sec / 100 c.c

膜厚 76 μm

線膨張係数 $4.634 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$

【0083】

(合成例2)

攪拌機、水分定量器、温度計、窒素導入管の付いた4つ口フラスコ中に、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン51.4g、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン50gおよび炭酸カリウム36gを仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド300mLとトルエン200mLを添加して、窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら165°Cまで昇温し、その温度で3時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥して疎水性セグメントプレポリマーaを得た。得られたポリマーaの溶液粘度 η_{sp}/c は、0.42であった。

【0084】

ビス(4-フルオロフェニル)スルホン25.7g、4,4'-ビフェノール18.9gおよび炭酸カリウム18gを仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド150mLとトルエン100mLを添加して、窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら165°Cまで昇温し、その温度で3時間攪拌してポリマーb溶液を調製した。別に、疎水性セグメントプレポリマーa 42.6gと炭酸カリウム0.5gをN,N-ジメチルアセトアミド150mLとトルエン100mLに添加して、窒素気流下、加熱、発生した水をトルエンと共に除去しながら165°Cまで昇温し、ポリマーaのカリウム塩溶液を調製した。疎水性セグメントプレポリマーaのカリウム塩溶液をポリマーb溶液に添加し、160°Cで、1時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥してコポリマーを得た。得られたコポリマーの溶液粘度 η_{sp}/c は、0.63

であった。

【0085】

得られたコポリマー、10gを98%硫酸100mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥してスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンを得た。得られたポリマーの還元粘度は、0.42dL/g、イオン交換容量は、1.78mmol/gであり、¹H-NMRより求めた親水性セグメントの重量分率は、0.49であった。また、このスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンをN,N-ジメチルアセトアミドに溶解後、流延し、乾燥した膜のTEM観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。

【0086】

(合成例3)

N-エチルイミダゾール16gをエタノール20mLに溶解した溶液に、トリフルオロメタンスルホン酸25gをエタノール15mLに溶解した溶液を0°Cで滴下した。一晩攪拌後、60°Cで16時間真空乾燥し、無色透明な液体状のN-エチルイミダゾリウム・トリフルオロメタンスルホネート(EtIm+TfS-)を得た。得られた塩の融点は、8.3°C(文献値；7.8°C)であった。

【0087】

(実施例)

合成例2で得られたスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンと合成例3で得られたEtIm+TfS-をそれぞれ12wt%ずつ(重量比は50/50)の濃度になるように、N,N-ジメチルアセトアミドに溶解した。一方で、合成例1で得られたポリイミド微多孔質膜を直径13mmのディスク状に切り抜いて試験片とし、EtIm+TfS-を減圧吸引しながら含浸させた。両面が濡れたままの状態で減圧吸引を終了した。試験片が濃色になったことから、EtIm+TfS-が保持されたことが示唆された。この試験片の両面に、予め調製したスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンとEtIm+TfS-の上記溶液を塗布した後、60°Cで2時間、120°Cで12時間、150°Cで2時間、減圧乾燥して溶媒

を除去し、スルホン酸基含有ポリエーテルスルホンとE_tIm+TfS-からなる膜を両面に複層させた。この試験片の両面には粘着性があった。試験片の厚みは75μmから127μmへ増加した。また、重量増加から計算した、この試験片におけるスルホン酸基含有ポリエーテルスルホンとE_tIm+TfS-の含有率は、79重量%であった。この試験片のイオン伝導度測定結果を表1および図1に示した。150℃におけるイオン伝導度は、 2.3×10^{-3} と高いものであった。イオン伝導度測定後の試験片は、重量、厚みともに変化なく、形状が保持されており、高温でも安定な膜であることがわかった。また、電極側に付着した液もなく、E_tIm+TfS-の保持性も良好であった。

【0088】

実施例におけるイオン伝導度の測定結果

【0089】

【表1】

温度 (°C)	イオン伝導度 (S cm ⁻¹)
49	1.1×10^{-4}
79	3.6×10^{-4}
120	1.3×10^{-3}
150	2.3×10^{-3}

【0090】

(比較例1)

合成例1で得られたポリイミド微多孔質膜に、何も含浸させずに、そのままイオン伝導度の測定を試みたが、イオン伝導性を示さなかった。

【0091】

(比較例2)

合成例1で得られたポリイミド微多孔質膜を直径13mmのディスク状に切り抜き、試験片とした。合成例3で得られたE_tIm+TfS-を減圧吸引して、このポリイミド微多孔質膜の試験片に含浸させた。両面が濡れたままの状態で減圧吸引を終了した。この含浸操作後、試験片は濃色となり、E_tIm+TfS-が保持されたことが示唆された。試験片の重量増加から計算した、この試験片に

おけるEtIm+TfS-の含有率は、73重量%であった。この試験片のイオン伝導度の測定を試みたが、安定した値が得られなかった。イオン伝導度測定後の試験片は、形状は保持されていたが、両面に溢れていたEtIm+TfS-が電極側に付着しており、EtIm+TfS-の含有率が8重量%減少していた。

【0092】

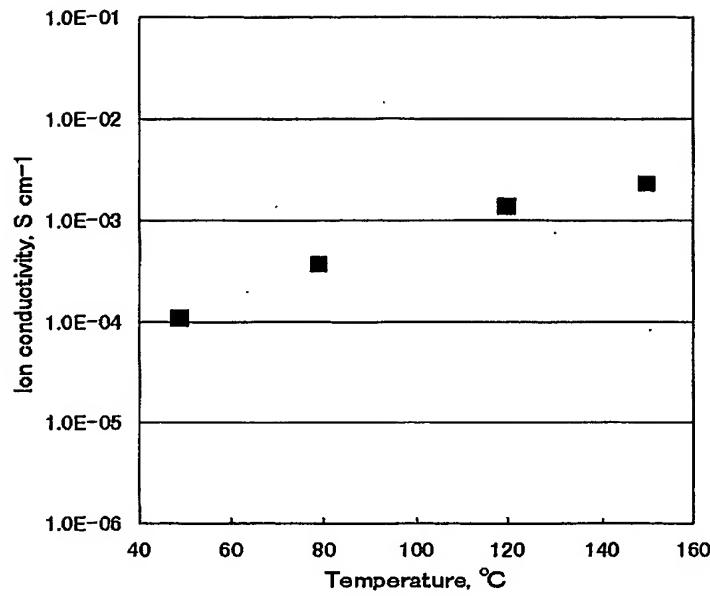
(発明の効果)

以上記述したように、本発明によれば、高分子微多孔質膜に溶融塩を含浸させ、さらに、その両面に高分子と溶融塩の混合物からなる層を複層させることによって、溶融塩を安定に保持でき、耐熱性に優れ、水あるいは溶媒がなくても高いイオン伝導性を示し、燃料電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することができる高分子電解質膜およびその製造法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における高分子電解質膜のイオン伝導度の温度依存性を示す。

【書類名】 図面
【図1】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 安価で耐久性があり、高温でも構造保持性に優れ、水あるいは溶媒がなくても高いイオン伝導性を示す高分子電解質膜およびその製造法を提供する。

【解決手段】 両面に貫通した細孔を有する高分子微多孔質膜の孔内に溶融塩を含有し、かつ、重量比1／99～99／1の範囲の高分子と溶融塩の混合物からなる層が、高分子微多孔質膜の両面に複層されていることを特徴とする高分子電解質膜、及び高分子微多孔質膜を溶融塩に浸漬して高分子微多孔質膜に溶融塩を含浸させた後、その両面に高分子微多孔質膜を溶解しない溶媒に溶解した高分子と溶融塩の溶液を塗布し、溶媒を乾燥除去することによって、高分子微多孔質膜に高分子と溶融塩を保持させることを特徴とする高分子電解質膜の製造法。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-221156
受付番号	50201123417
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 7月31日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成14年 7月30日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 住所変更

住 所 山口県宇部市大字小串1978番地の96
氏 名 宇部興産株式会社